

[첨부그림 1]

【특정실시예의개요】

【請求項1】有機Siソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板上に形成する成膜方法において、上記シリコン酸化膜の形成を高周波電圧を印加したチェンバ内で行い、

高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ内にSi含有有機ガスを含むガスを導入するか、

もしくはアルコールを含むガスを導入する工程を備えることを特徴とする有機Siソースを用いた成膜方法。

【請求項2】上記有機シリコンソースと酸化剤との反応が、高周波電圧印加によるプラズマ励起によるものであることを特徴とする請求項1に記載の有機Siソースを用いた成膜方法。

【請求項3】有機Siソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板上に形成する成膜装置において、成膜を行うチェンバと、該チェンバ内に基板を保持する保持部と、チェンバ内にガスを供給するガス供給部と、チェンバ内に高周波電圧を印加する高周波電源とを備え、上記高周波電源をオンにしてチェンバ内に高周波電圧を印加して上記シリコン酸化膜の形成を行い、

高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ内に上記ガス供給部よりSi含有有機ガスを含むガスを導入するか、

もしくはアルコールを含むガスを導入する構成としたことを特徴とする有機Siソースを用いた成膜装置。

【請求項4】高周波電圧印加によるプラズマ励起CVD装置であることを特徴とする請求項3に記載の有機Siソースを用いた成膜装置。

【請求項5】有機Siソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板上に形成する成膜工程を含む半導体装置の製造方法において、

上記シリコン酸化膜の形成を高周波電圧を印加したチェンバ内で行い、

高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ内にSi含有有機ガスを含むガスを導入するか、

もしくはアルコールを含むガスを導入する工程を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】有機Siソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板上に形成する成膜工程を含む半導体装置の製造方法において、

上記シリコン酸化膜の形成を高周波電圧を印加したチェンバ内で行い、

高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ内にSi含有有機ガスを含むガスを導入するか、

もしくはアルコールを含むガスを導入する工程を備え、

上記の後記得られたシリコン酸化膜上に更に有機SiソースとO<sub>3</sub>との反応によりシリコン酸化膜を基板上に形成する成膜工程を備えることを特徴とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機Siソースを用いた成膜方法、成膜装置、及び半導体装置の製造方法に関する。本発明は、例えば半導体基板上に、SiO<sub>2</sub>等のシリコン酸化膜を形成する場合に利用することができる。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】従来より、基板上にシリコン酸化膜を形成する手段として、有機Siソースと酸素(O<sub>2</sub>)等の酸化剤との反応を用いてシリコン酸化膜を基板上に形成するCVD法が広く知られている。例えば代表的には、TEOS-O<sub>2</sub>CVD法が広く知られ、用いられている。ところがこのTEOS-O<sub>2</sub>CVD法により得られるシリコン酸化膜は、その性質、特に膜表面の性質が、必ずしも所望と合致しないことがある。例えば、得られたシリコン酸化膜上に、更に成膜(更なる酸化シリコン膜の積層等)が要せられる場合は多いが、場合によってはこの上層の成膜が良好になされないことがある。

【0003】例えば、有機Siソースとオゾン(O<sub>3</sub>)との反応でシリコン酸化膜を形成する技術があり、代表的にはTEOS-O<sub>3</sub>CVD法として知られ、これは高集積化するLSI等のA1配線層等の低スペース部をボイド無く埋め込むという特長から、今後の層間絶縁膜として注目されているものであるが、この成膜手段は下地依存性が強く、上述のTEOS-O<sub>2</sub>CVD法による酸化シリコン膜上には、良質なシリコン酸化膜を考慮しない。

【0004】このような下地依存性を軽減させるには、有機Siソースとオゾンとによる成膜に先立って、上記有機SiソースとO<sub>2</sub>等の酸化剤とによって得られたシリコン酸化膜の表面に、プラズマ処理を施したりエタノール洗浄等を行う(月刊Semiconductor World 1992. 1, p140~p153:特にその近付グラフ1参照)等の前処理が知られており、またその他に、HMDSヘキサメチルジシラザン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>2NH)処理(1993年Symposium on VLSI Technology, 9-5)が知られている。しかしこれらはいずれも、工程数の増加、設備投資の増大というデメリットを有していた。

【0005】

【発明の目的】本発明は上記従来技術の問題点を解決して、有機SiソースとO<sub>2</sub>等の酸化剤との反応によるシリコン酸化膜を形成する技術について、得られるシリコン酸化膜の膜質を改良した技術を提供することを目的とする。例えばこのシリコン酸化膜上にTEOS-O<sub>3</sub>プロセスの如く有機Siソースとオゾンとの反応によるシリコン酸化膜を更に成膜する場合も、該更に形成されるシリコン酸化膜を良好に成膜でき、その膜質を良質にで

きる下地シリコン酸化膜を考慮することができるようにするとともに、これを工程数の増加を抑制して実現でき、また新しい設備の付加・導入を抑えて設備投資を抑制してこれを実現できるものである有機Siソースを用いた成膜方法及び成膜装置、及びかかる利点を有する有機Siソースを用いた成膜工程を備えた半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【目的を達成するための手段】本出願の請求項1の発明は、有機Siソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板の上に形成する成膜方法において、上記シリコン酸化膜の形成を高周波電圧を印加したチェンバ内で行い、高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ内にSi含有有機ガスを含むガスを導入するか、もしくはアルコールを含むガスを導入する工程を備えることを特徴とする有機Siソースを用いた成膜方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0007】本出願の請求項2の発明は、上記有機シリコンソースと酸化剤との反応が、高周波電圧印加によるプラズマ励起によるものであることを特徴とする請求項1に記載の有機Siソースを用いた成膜方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0008】本出願の請求項3の発明は、有機Siソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板の上に形成する成膜装置において、成膜を行うチェンバと、該チェンバ内に基板を保持する保持部と、チェンバ内にガスを供給するガス供給部と、チェンバ内に高周波電圧を印加する高周波電源とを備え、上記高周波電源をオンにしてチェンバ内に高周波電圧を印加して上記シリコン酸化膜の形成を行い、高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ内に上記ガス供給部よりSi含有有機ガスを含むガスを導入するか、もしくはアルコールを含むガスを導入する構成としたことを特徴とする有機Siソースを用いた成膜装置であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0009】本出願の請求項4の発明は、高周波電圧印加によるプラズマ励起CVD装置であることを特徴とする請求項3に記載の有機Siソースを用いた成膜装置であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0010】本出願の請求項5の発明は、有機Siソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板の上に形成する成膜工程を含む半導体装置の製造方法において、上記シリコン酸化膜の形成を高周波電圧を印加したチェンバ内で行い、高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ内にSi含有有機ガスを含むガスを導入するか、もしくはアルコールを含むガスを導入する工程を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0011】本出願の請求項6の発明は、有機Siソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板の上に形

成する成膜工程を含む半導体装置の製造方法において、上記シリコン酸化膜の形成を高周波電圧を印加したチェンバ内で行い、高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ内にSi含有有機ガスを含むガスを導入するか、もしくはアルコールを含むガスを導入する工程を備え、上記の後記得られたシリコン酸化膜上に更に有機SiソースとO<sub>3</sub>との反応によりシリコン酸化膜を基板の上に形成する成膜工程を備えることを特徴とすることを特徴とする半導体装置の製造方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0012】本発明は、半導体装置プロセス等で用いられるCVD方法、及びCVD装置、及びこれを用いた半導体装置の製造方法として好適に具体化できる。

【0013】本発明において、有機ソースとしては、O<sub>2</sub>等の酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を形成できるものであれば、いずれも使用できる。代表的にはTEOS（テトラエトキシシラン）であり、膜形成が可能であるその他の有機金属アルコキシドである例えば、OMCTS（オクタメチルシクロテトラシロキサン）、TPOS（テトラプロポキシシラン）、TMCTS（テトラメチルシクロテトラシロキサン）等を好ましく用いることができ、また、DADB（ジアセトキシシラン）や、DES（ジエチルシラン）などの、分子中に酸素と有機基を有する化合物であるガスをを用いることができる。

【0014】本発明において、高周波電圧の印加を止めた後にチェンバに導入するSi含有有機ガスとしては、上記有機Siソースとして用いられるTEOS、OMCTS、TPOS、TMCTS、DADB、DES等のほか、HMDSなどの含シリコンガスをを用いることができる。

【0015】本発明において、アルコールとしては、基板表面に処理作用を重し得る各種アルコールを使用でき、好ましくは低沸点アルコールを用いることができる。例えば、エタノール、メタノール、プロパノールなどを使用できる。

【0016】本発明において成膜時に用いる酸化剤としては、O<sub>2</sub>（酸素）が代表的であるが、その他H<sub>2</sub>O（水）や、N<sub>2</sub>O（亜酸化窒素）などを使用することができる。

【0017】

【作用】本発明によれば、Si含有ガス、またはアルコールにより、成膜された膜の表面が処理されて、この上に有機SiソースとO<sub>3</sub>とによるシリコン酸化膜の形成を行う場合もその下地依存性が抑制されて膜質の良いシリコン酸化膜が形成でき、かつこのような処理が効果的に達成されるばかりでなく、工程数を抑え、かつ設備の新規導入も抑えてこれを達成することができる。

【0018】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。但し

当然のことではあるが、本発明は図示の実施例により限定されるものではない。

【0019】 実施例 1

この実施例は、シリコン基板表面上にシリコン酸化膜を形成する場面に本発明を適用したもので、例えば、後工程で  $\text{TEOS-O}_3$  膜を良好に成膜するための  $\text{TEOS-O}_2$  膜の成膜の場合に用いることができる。

【0020】 この実施例は、有機  $\text{Si}$  ソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板上に形成する成膜方法において、上記シリコン膜の形成を高周波電圧を印加したチェンバ内で行い、高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ内に  $\text{Si}$  含有有機ガスを含むガスを導入するが、もしくはアルコールを含むガスを導入する工程を備え、これにより所望のシリコン酸化膜を得たものである。

【0021】 この実施例に用いた成膜装置は、図 1 に示すように、有機  $\text{Si}$  ソースと酸化剤との反応によりシリコン酸化膜を基板 1 上に形成する成膜装置において、成膜を行うチェンバ 10 と、該チェンバ 10 内に基板 1 を保持する保持部 2（ここでは基板 1 を載置してこれを保持するサセプター）と、チェンバ 10 にガスを供給するガス供給部 3（ガス導入口）と、チェンバ 10 内に高周波電圧を印加する高周波電圧源とを備え、上記高周波電圧をオンにしてチェンバ 10 内に高周波電圧を印加して上記シリコン膜の形成を行い、高周波電圧の印加を止めた後続けて該チェンバ 10 内に上記ガス供給部 3 より  $\text{Si}$  含有有機ガスを含むガスを導入するが、もしくはアルコールを含むガスを導入する構成とした  $\text{CVD}$  装置である。

【0022】 更に詳しくは、図 1 に示す本実施例の成膜装置は、枝葉式プラズマ  $\text{CVD}$  装置であり、図 1 はそのチェンバ 10 及び周辺構造を示す概略断面図である。チェンバ 10 内において、成膜基板であるウエーハ 1 は、これをチェンバ 10 内に保持する保持部をなすサセプター 2 上に置かれる。  $\text{CVD}$  反応に利用される有機  $\text{Si}$  ソースを含むガスは、ガス導入口 3 をなすガス供給部から、シャワー電極 4 を通って、ウエーハ 1 上に供給される。ここでは具体的には、 $\text{TEOS}$  及び  $\text{O}_2$  が供給される。

【0023】 シャワー電極 4 並びにサセプター 2 に対しては高周波電圧 5 から電圧が印加され、ウエーハ 1 上に導入されたガスをプラズマ動起させ、一方加熱手段であるランプモジュール 6 から発せられた赤外光がランプウインドウ 7 を通してウエーハ 1 に照射されて該ウエーハ 1 を加熱する。これにより、反応が進行して、 $\text{CVD}$  膜がウエーハ 1 上に増殖する。  $\text{CVD}$  反応に利用されるガスは、プレート 8 により整流され、排気口 9 から排気される。

【0024】 シャワー電極 4 並びにサセプター 2 に対して高周波電圧 5 から電圧が印加されなくなると、ウエー

ハ 1 上に導入されたガスはプラズマ動起されず、ウエーハ 1 上の  $\text{CVD}$  膜増殖は停止する。この実施例においては本発明を適用して、この高周波電圧 5 からの電圧印加停止後、連続して同チェンバ 10 内で有機  $\text{Si}$  ソースを含むガス（もしくはアルコールを含むガスをシャワー電極 4 を通してウエーハ 1 上に供給させる手順をとる。これにより、従来の有機  $\text{Si}$  ソースと  $\text{O}_3$  との反応を利用した  $\text{CVD}$  反応に対して下地依存性を発生させていたプラズマ  $\text{CVD}$  膜に対しての依存性解消のための前処理が、 $\text{CVD}$  膜増殖後同チェンバ 10 で行える。ここでは具体的には、エタノールによる処理を行った。図 2 のグラフに符号 1 で示した如く、このエタノール処理された  $\text{TEOS-O}_2$  シリコン酸化膜は、この上に後工程での有機  $\text{Si}$  ソースと  $\text{O}_3$  との反応を利用した  $\text{CVD}$  膜が良好な膜質にて形成できる。図 2 には、 $\text{PESi}$  上 11、 $\text{P-TEOS}$  上 111、 $\text{P-TEOS}$  上に  $\text{N}_2$  プラズマ前処理を施した場合 1V、及び本実施例の  $\text{P-TEOS}$  上のエタノール処理 1 の各場合について、エッチングレートを示してあり、その値を示すことにより、その膜質を示す。

【0025】 本実施例では、前記したように、エタノールによる処理を行った。具体的には、ガス供給部 3 から、エタノールを 60 秒吐出し、エタノール雰囲気として、成膜されたシリコン酸化膜の表面を処理した。60 秒としたのは、これ以上の時間をかけても、効果の増大はみられないからである。

【0026】 エタノールに代えて、メタノールを用いることができ、あるいはイソプロパノールを用いることもでき、ほぼ同等の効果を得られる。

【0027】 本実施例では、上記成膜及びアルコール処理の後、この上に常圧  $\text{TEOS-O}_3$   $\text{CVD}$  法によって、酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) を形成した。条件は下記のとおりである。

酸化膜形成条件

基板温度：375℃

$\text{O}_3/\text{TEOS}$  流量比 = 5

【0028】 本実施例では、この常圧  $\text{TEOS-O}_3$   $\text{CVD}$  法により、良質のシリコン酸化膜が形成された。

【0029】 本実施例によれば、 $\text{CVD}$  膜増殖時に下地依存性を有する有機  $\text{Si}$  ソースと  $\text{O}_3$  との反応を利用する  $\text{CVD}$  法（例えば常圧  $\text{TEOS-O}_3$   $\text{CVD}$  法）について、その下地依存性を解消する前処理を、下地膜を増殖するプラズマ  $\text{CVD}$  装置に特設な改造を施すことなく内蔵させたことにより、後工程で有機  $\text{Si}$  ソースと  $\text{O}_3$  との反応を利用して増殖する  $\text{CVD}$  法について、次の具体的効果を得ることができる。

得られるシリコン酸化膜の膜質を改善できる。

専用前処理装置による工程追加を抑制できる。

下地依存性のない特定の増殖被物（下地）を前工程に増殖するための設備投資を抑制できる。

【0030】 実施例2

この実施例では、アルコールではなく、成膜に用いたT E O Sを流すようにした、即ち、高周波電圧印加終了後、ガス供給部より、T E O Sを50秒、チェンバに導入した。それ以外は、実施例1と同様にした。

【0031】 図3に、上層にT E O S-O<sub>3</sub> CVDによるS i O<sub>2</sub>を成膜した各場合を示す。ペア<sub>1</sub>の場合11と、本実施例の処理を行ったもの12と、そうでないもの111と比較して示す。図2で示したのと同じく、本実施例により、良好な成膜がなされていることがわかる。

【0032】 本実施例も、実施例1と同様の効果を得ることができる。

【0033】 実施例3

この実施例は、パッチ式のプラズマCVD装置に実施例1と同様に本発明を適用したものである。

【0034】 本実施例においては、高周波電圧からの電圧印加停止後、連続して同一チェンバ内で有機S iソースを含むガス、もしくはアルコールを含むガスをガスノズルを通してウエーハ上に供給させる手順を、各々個別に行った。

【0035】 この実施例によっても、実施例1、2と同様の効果を得られる。

【0036】

【発明の効果】 上述のように、本発明は、有機S iソースとO<sub>2</sub>等の酸化剤とによる成膜について、有機S iソ

ースとO<sub>2</sub>との反応によるシリコン酸化膜を主として形成する場合についても、その成膜の下地依存性を抑制して、形成されるシリコン酸化膜の膜質を改良できるとともに、これを工程数の増加を抑制して実現でき、また新しい設備の付加・導入を抑えて設備投資を抑制してこれを実現できる有機S iソースを用いた成膜方法、同成膜装置、及び半導体装置の製造方法を提供することができる。

【図1】 実施例1の成膜装置（CVD装置）の概略断面図を図面を参照して説明。

【図2】 実施例1の作用を示す図であり、エッチングレートにより膜質の差異を示すグラフである。

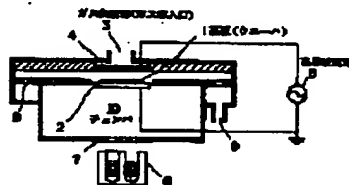
【図3】 実施例2の作用を示す図であり、エッチングレートにより膜質の差異を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 基板（ウエーハ）
- 2 保持部（サセプター）
- 3 ガス出入口
- 4 シャワー電極
- 5 高周波電圧
- 6 ランプモジュール
- 7 ランプウインド
- 8 プレート
- 9 排気口
- 10 チェンバ

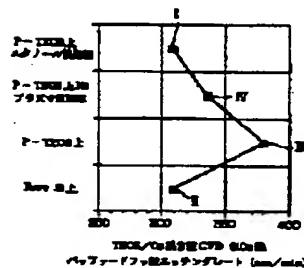
【図1】

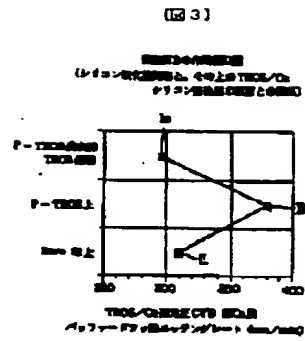
図1は、実施例1の成膜装置（CVD装置）の概略断面図を示す。



【図2】

図2は、実施例1の作用を示すグラフであり、エッチングレート（%）と膜厚（nm）の関係を示す。





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**